

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 079 540

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110194.6

(51) Int. Cl.3: A 61 K 7/13

(22) Anmeldetag: 05.11.82

3 Priorität: 13.11.81 DE 3145141

(3) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.05.83 Patentblatt 83/21

(A) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(7) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(2) Erfinder: Konrad, Günter, Dr. Feuerbachweg 12 'D-4010 Hilden(DE)

(72) Erfinder: Maak, Norbert, Dr. Liebigstrasse 18 D-4040 Neuss(DE)

(54) Haarfärbemittel.

(5) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente enthalten als Kupplersubstanz mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxysthyl)-m-phenylendiamin und ggf. weitere übliche Entwickler- und Kupplersubstanzen sowie ggf. übliche direkt ziehende Farbstoffe, wobei 0,2-5 (1 – 3) Gew.–% an Entwickler/Kuppler-Kombination eingesetzt werden. Die erzielbaren tiefblauen bis schwarzblauen Haarfärbungen erleiden durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglykolat oder Sulfit keine Farbveränderung ins Grünstichige.

Croydon Printing Company Ltd.

Henkelstraße 67 4000 Düsseldorf, den 10. November 1981

ZR-FE/Patente
Dr. J^/10

Patentanmeldung

D 6421 EP

"Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, welche als Entwicklerkomponente 2.6-Dichlor-4-aminophenol enthalten und die durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglycolat oder Sulfit keine Farbveränderung erleiden.

Für das Färben von Haaren werden bevorzugt sogenannte Oxidationsfarben verwendet, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, da diese meist sehr intensive Farben mit befriedigenden Echtheitseigenschaften ergeben. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen, wie z.B. p-Phenylendiaminderivate, Diaminopyridine, 4-Aminopyrazolon-derivate, heterocyclische Hydrazone oder Tetraaminopyrimidine verwendet. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden m-Phenylendiaminderivate, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone genannt. Gute Oxidationshaarfarben müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- bzw. Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden.

84 230/438539 3 01 81

5

10

15

5

10

15

20

25

CE

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente Dr.JG/Po

- 2 -

Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen und sollen darüber hinaus in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin ist von Bedeutung, daß auf dem zu färbenden Haar möglichst kräftige und den natürlichen Haarfarbnuancen weitgehend entsprechende Farbtöne erhalten werden. Ferner kommt der allgemeinen Stabilität der gebildeten Farbstoffe sowie deren Lichtechtheit, Waschechtheit und Thermostabilität ganz besondere Bedeutung zu, um Farbverschiebungen von der ursprünglichen Nuance oder gar Farbumschläge in andere Farbtöne zu vermeiden.

Die vorgenannten Voraussetzungen werden von Oxidationshaarfarben mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente weitgehend erfüllt. 2.6-Dichlor-4-aminophenol ist als Entwicklerkomponente von besonderem Wert,
da sich mit zahlreichen bekannten Kupplerkomponenten
Farbtöne von großem Nuancenum-

fang und hoher Brillanz herstellen lassen. Die Erzeugung blauer Farbtöne ist vor allem zur Durchführung dunkler bis schwarzer Haarfärbungen von besonderer Wichtigkeit.

Die Verwendung von 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwickler für Oxidationsfarbstoffe ist aus der deutschen
Patentschrift Nr. 377 288 bekannt. Dort wird ein Verfahren zur Färbung von Pelzen und Haaren unter Verwendung von 4-Aminophenolen als Entwickler und 2.4-Diaminophenolethern, z.B. 2.4-Diaminoanisol als Kuppler vorgeschlagen. Leider ist dieses Verfahren zum Färben von
menschlichen Haaren wenig geeignet, denn es hat sich
gezeigt, daß die auf diese Weise erhaltenen blauen bis

Dr. JG/Po

- 3 -

schwarzvioletten Färbungen sich unter der Einwirkung von Dauerwellpräparaten, in welchen starke Reduktionsmittel, wie z.B. Thioglycolat, enthalten sind, grün verfärben. Aber auch zahlreiche sonst übliche Kupplersubstanzen, wie z.B. m-Phenylendiamin oder 2.4-Dimethylm-phenylendiamin ergeben mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol blaue Färbungen, die bei der Einwirkung von Thioglycolat-Lösung nicht nur verblassen, sondern nach grün umschlagen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, geeignete Kupplerkomponenten aufzufinden, die sowohl alle vorgenannten
Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen als auch
mit 2.6-Dichlor-4-Aminophenol als Entwickler zu blauen
Farbstoffen führen, die unter der Einwirkung von alkalischen Thioglycolatlösungen auf das gefärbte Haar allenfalls zu einer Farbaufhellung, nicht aber zu einer
Grünverfärbung führen.

Es wurde nun gefunden, daß man zu Oxidationshaarfarben mit einem Gehalt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol gelangt, welche den gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße gerecht werden, wenn man als Kupplerkomponenten mindestens eine Verbindung aus der Gruppe & -Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin verwendet. Solche Oxidationshaarfarben ergeben intensive tiefblaue bis schwarzblaue Färbungen auf dem Haar, die unter dem Einfluß von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglycolat zwar in Richtung blaugrau verblassen, nicht aber sich grünstichig verfärben. Die erfindungsgemäß einzusetzen-

20

25

5

10

15

20

25

200010-2EP 007954042 1 3

HENKEL KGaA ZR-FE/Palente

- 4 -

den Kupplersubstanzen sind literaturbekannte Verbindungen, deren Verwendung als Kuppler für Oxidationsfarben ebenfalls ansich bekannt ist. Oxidationshaarfarben auf Basis von 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente und wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe ∞ -Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin lassen sich auch mit anderen sonst üblichen Entwickler- und Kupplersubstanzen zu zahlreichen Farbnuancen kombinieren, wobei die Verwendung solcher, mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol blau kuppelnder Verbindungen, die nicht der erfinderischen Auswahl angehören, vermieden werden sollte, da dann mit unerwünschten Farbänderungen durch die Dauerwellbehandlung zu rechnen ist. Geeignete, mit 2.6-Dichlor-4-aminophenol zu braunen Farbnuancen kuppelnde Verbindungen sind z.B. Resorcin und 4-Chlorresorcin. Andere geeignete Kuppler sind z.B. die ait 2.6-Dichlor-4-aminophenol rot kuppelnden Verbindungen 5-Amino-2-methylphenol oder 1-Phenyl-3-acetamidopyrazolon-5.

Gegenstand der Erfindung sind daher Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente, die als Kupplerkomponente wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe &-Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin enthalten.

- 5 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel, die darüber hinaus weitere übliche Entwicklersubstanzen und übliche Kupplersubstanzen sowie gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe enthalten. Als weitere in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzende Entwicklerkomponenten sind primäre aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe wie p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, N-Methyl-p-phenylendi-10 amin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-2methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-hydroxyethyl-pphenylendiamin, Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-hydroxy-ethylamino-p-phenylendiamin, Methoxy-p-phenylendiamin, 2.6-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-bromp-phenylendiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 15 6-Methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen, NH2-Gruppen, NHR-Gruppen, NR2-Gruppen, wobei R einen Alkyl- oder 20 Hydroxyalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate wie 1-Methyl-pyrrolidon-(2)-hydrazon, 4-Aminopyrazolonderivate wie 4-Amino-1-phenyl-3-carbamoylpyrazolon-5, N-Butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendi-25 amin, Tetraaminopyrimidine wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4.5-Diamino-2.6-bismethylaminopyrimidin, 2.5-Diamino-4-diethylamino-6-methylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-dimethylaminopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6piperidinopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-anilino-pyrimi-30 din, 2,4,5-Triamino-6-morpholinopyrimidin, 2,4,5-Triamino-6-B-hydroxy-ethylamino-pyrimidin anzuführen.

- 6 -

Die als Entwicklerkomponenten oder Kupplerkomponenten in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln einzusetzenden aromatischen Amine können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säurem, z.B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

In dem erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß zum Einsatz gelangt.

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplersubstanz einheitliche Produkte darstellen, vielmehr können sowohl die Entwicklerkomponente Gemische der erfindungsgemäß zu verwendenden Entwicklerverbindungen als auch die Kupplerkomponente Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden
Kupplersubstanzen darstellen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist.

Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidations-

5

10

15

HENKEL KGaA

- 7 -

haarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidations-mittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

Dic erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfacheLösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färberischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind z.B. Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümöle und Haarpflegemittel wie Pantothensäure und Cholesterin zu nennen. Die genannten Zusatzstoffc werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen cingesetzt, wie z.B. Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

5

10

15

20

25

Patentanmeldung D 6421 EP

HENKEL KGaA

1

- 8 -

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8 bis 10 erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

84 230/438539 3 DI 81

5

<u>.</u>

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

- 9 -

Beispiele

In den folgenden Beispielen wurde als Entwicklersubstanz 2.6-Dichlor-4-aminophenol eingesetzt.

Als Kuppler für die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden eingesetzt:

 $K1: \propto -Naphthol$

K 2 : 1.5-Dihydroxynaphthalin

K3: m-Aminophenol

K 4 : N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin

Zum Vergleich wurden die folgenden nicht erfindungsgemäßen Blaukuppler eingesetzt:

K5: 2.4-Diaminoanisol · -

x6 : 2.4-Diaminophenetol

15 K7: 2.4-Diamino-butoxybenzol

K8 : m-Phenylendiamin

K9 : 2.4-Dimethyl-m-Phenylendiamin

5

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

- 10 -

Die Haarfärbemittel wurden in Form einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine Emulsion aus

- 10 Gewichtsteilen Fettalkoholen der Kettenlänge C_{12}^{-C} 18'
- 10 Gewichtsteilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz) der Kettenlänge C₁₂-C₁₈,
 - 75 Gewichtsteilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Die oxidative Kupplung wurde mit 1 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt, wobei zu 100 Gewichtsteilen der Emulsion 10 Gewichtsteile Wasserstoffperoxidlösung gegeben wurden. Die jeweilige Färbecreme mit zusätzlichem Oxidationsmittel wurde auf zu 90 % ergrautes, nicht besonders vorbehandeltes Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle zu entnehmen (vor Dauerwellbehandlung).

Die getrockneten, gefärbten Haarproben wurden anschließend mit einem marktüblichen Dauerwellpräparat,

5

10

15

- 11 -

welches 8 Gewichtsprozent Ammoniumthioglycolat, 5 Gewichtsprozent Ammoniumcarbonat, 6 Gewichtsprozent nichtionogenen Emulgator sowie freies Ammoniak in wäßriger Lösung enthielt und einen pH-Wert von 8.8 aufwies, bei 27°C 30 Minuten lang behandelt. Danach wurden die Haarproben gewaschen und mit einer marktüblichen wäßrigen Fixierlösung, welche 3,5 Gewichtsprozent Kaliumbromat neben ca. 3 Gewichtsprozent Netzund Emulgiermitteln enthielt, bei 20°C 10 Minuten lang behandelt.

Die durch diese Behandlung erzielte Verblassung bzw. Veränderung der Färbungen ist ebenfalls der Tabelle zu entnehmen (nach Dauerwellbehandlung).

5

HENKEL KGaA

- 12 -

Tabelle

1	Beispiel	Kuppler	vor Dauerwell- behandlung	nach Dauerwell- behandlung	
	1	к 1	tintenblau	graublau	
	2	к 2	blau	graublau	
	3	к 3	dunkelblau	graublau	
	4	K 4	blau	graublau	-
	5	к 5	schwarzblau	mattgrün	-
	6	к 6	schwarzblau	· mattgrün	
	7	. K 7	schwarzblau	mattgrün	
	8	. к 8	schwarzblau	mattgrün	
	9	к 9	schwarzblau	mattgrün	
					_

10

- 13 -

Patentansprüche

- 1. Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2.6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponente mindestens eine Verbindung aus der Gruppe C-Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin enthalten ist.
- Haarfärbemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt weiterer, üblicher Entwicklersubstanzen und üblicher Kupplersubstanzen sowie gegebenenfalls üblicher direktziehender Farbstoffe.
- 3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Entwickler-Kuppler-Kombination von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf
 das gesamte Mittel.

Veröffentlichungsnummer:

0 079 540

A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110194.6

(61) Int. Cl.³: A 61 K 7/13

(22) Anmeldetag: 05.11.82

(30) Priorität: 13.11.81 DE 3145141

- (4) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.05.83 Patentblatt 83/21
- Weröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 09.11.83
- Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

- 7) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)
- (2) Erfinder: Konrad, Günter, Dr. Feuerbachweg 12 D-4010 Hilden(DE)
- (72) Erfinder: Maak, Norbert, Dr. Liebigstrasse 18 D-4040 Neuss(DE)

(64) Haarfärbemittel.

(5) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationshaarfarbstoffen mit einem Gehalt an 2,6-Dichlor-4-aminophenol als Entwicklerkomponente enthalten als Kupplersubstanz mindestens eine Verbindung aus der Gruppe α-Naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, m-Aminophenol und N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-m-phenylendiamin und ggf. weitere übliche Entwickler- und Kupplersubstanzen sowie ggf. übliche direkt ziehende Farbstoffe, wobei 0,2 - 5 (1 - 3) Gew.-% an Entwickler/Kuppler-Kombination eingesetzt werden. Die erzielbaren tiefblauen bis schwarzblauen Haarfärbungen erleiden durch Einwirkung von Dauerwellpräparaten auf Basis von Thioglykolat oder Sulfit keine Farbveränderung ins Grünstichige.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0079540 Nummer der Anmeldung

EP 82 11 0194

			_		E.F	82	11 019		
	EINSCHL	GIGE DOKUMEN	ITE		7				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokur der m	ments mit Angabe, soweit erforderlich, aßgeblichen Teile		Betrifft Anspruch	KLA ANN	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl 3)			
D,Y	DE-A- 377 288 * Insgesamt *	(AGFA)		1-3	A	61 K	7/13		
Y	DE-A-1 907 322 * Seite 1, Zeilen 6-22 *	(THERACHEM eilen 1-4; Se	IE) eite 5,	1-3			•		
Y	EP-A-0 002 828 * Seite 2, 2 Zeile 25; Ansp	Reile 17 - ca	eite 6,	1-3			-		
				,					
					RE	CHERCHIE	RTE		
					SACH	GEBIETE (I	nt. Cl. *)		
						51 K 96 P	7/00 3/00		
Der vo	orliegende Recherchenbericht wur	rde für alle Patentansprüch	e erstellt.						
	Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum de 28-07-	r Recherche 1983	BENZ	K.F.	ter			
Y: von t Y: von t ande A: techi D: nicht	EGORIE DER GENANNTEN D besonderer Bedeutung allein b besonderer Bedeutung in Vert ren Veröffentlichung derselbe nologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung chenliteratur	petrachtet	D : in der A	Patentdokum m Anmelded nmeldung ar ern Gründen	etum verom	entlicht wo	orden ist		
T der E	rfindung zugrunde liegende T	heorien oder Grundsätz	&: Mitglied	l der gleicher ndes Dokume	Patentiam	ilie, übere	in-		